

⑤ Int. Cl.³
G 01 N 27/30

識別記号

庁内整理番号
C. 7363—2G

④ 公開 昭和59年(1984)4月2日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑤ イオン選択性電極

京芝浦電気株式会社総合研究所
内

① 特 願 昭57—167670

⑦ 発 明 者 小山昌夫

② 出 願 昭57(1982)9月28日

川崎市幸区小向東芝町1番地東

⑦ 発 明 者 湯山哲哉

京芝浦電気株式会社総合研究所

川崎市幸区小向東芝町1番地東

内

京芝浦電気株式会社総合研究所

⑧ 出 願 人 東京芝浦電気株式会社

内

川崎市幸区堀川町72番地

⑦ 発 明 者 菅野憲一

⑨ 代 理 人 弁理士 津国肇

川崎市幸区小向東芝町1番地東

明 細 書

1. 発明の名称

イオン選択性電極

2. 特許請求の範囲

被検液の電位を検出する金属板から成る電極板；
該電極板の被検液と接する部分を被覆し、少なく
ともイオン選択性物質を含有する高分子膜から成
るイオン選択膜；及び該電極板に接続され、該電
極板で検出された電気信号を伝達するリード線か
ら成るイオン選択性電極において、

該電極板のイオン選択膜に被覆される面が粗面
であることを特徴とするイオン選択性電極。

3. 発明の詳細な説明

(発明の技術分野)

本発明は、特定のイオン濃度を選択的に測定す
るためのイオン選択性電極に関し、更に詳しくは、
優れた耐久性を有するイオン選択性電極に関する。

(発明の技術的背景とその問題点)

イオン選択性電極は被検溶液中の特定のイオン
濃度を選択的に定数することが可能であり、従来

より特定イオン濃度のモニタ或いは水質分析等の
広範な分野において使用されている。

かかるイオン選択性電極の測定原理は次のよう
なものである。即ち、陽イオン選択性電極の場合
には、対象とする陽イオンの活量 a^+ と陽イオン選
択性電極が示す電位 E との間には次式(1)の関係が
成立する。

$$E = E^0 + 2.303 (RT/ZF) \log a^+ \quad \dots \dots (1)$$

(式中、 R は気体定数を、 T は絶対温度を、
 Z はイオン価を、 F はファラデー定数を、並
びに E^0 は系の標準電極電位をそれぞれ表わす。)

又、陰イオン選択性電極の場合には、対象とす
る陰イオンの活量 a^- と陰イオン選択性電極が示す
電位 E との間には次式(2)の関係が成立する。

$$E = E^0 - 2.303 (RT/ZF) \log a^- \quad \dots \dots (2)$$

(式中、 R 、 T 、 Z 、 F 及び E^0 は前記と同意
義である。)

上記の関係式から、被検溶液の電位を測定する
ことにより、目的とするイオンの活量が容易に計
算することが可能である。従つて、イオン選択性

電極を使用すれば、被検溶液の電位を測定するだけで広い濃度範囲に亘つてイオン濃度の定量が可能となる。又、イオン選択性電極の電極部分を小型化すれば、少量の被検試料であつても測定が可能である。

上記した特性を有するイオン選択性電極は、最近では医療用として、特に、血液中に存在する Na^+ 、 K^+ 又は Cl^- 等の各種イオン濃度の定量に適用しようとする試みが盛に行なわれている。

このようなイオン選択性電極としては、例えば、第1図に示したような内部電解質溶液を有さない型のものが知られている。第1図のイオン選択性電極は、一方の端部に開口部を有する電極筒体1；該開口部を密閉して添着された被検液の電位を検出するための金属板から成る電極板2；該電極板の外表面を被覆し、中性キャリアー及び可塑剤を含有する高分子膜から成るイオン選択膜3；及び該電極板に接続され、電気信号を伝達するリード線4から構成されるものである。

しかしながら、上記したような従来のイオン選

択性電極においては、電極作製後、長時間保管したり、使用に際して機械的衝撃を受けると、イオン選択膜が電極板の外表面から剝離し易くなり、電極体としての機能を喪失することがしばしば生ずる。特に、上記したようなイオン選択性電極を、血液等の分析を行なう臨床検査用自動化学分析装置に使用する場合には、短時間に多数の検体を処理しなければならない。又、電極表面を、洗浄、校正及び検体のそれぞれの溶液が電極バルブの流路切換えを受けながら送液ポンプにより高流速で通過するため、イオン選択膜に対して大きな機械的衝撃がかかることになる。そのため、イオン選択膜が電極板表面から剝離し易く、応答電位が不安定となり、電極体としての機能が失なわれるという問題点を有している。

(発明の目的)

本発明の目的は、上記した問題点を解消し、電極板として使用される金属板の外表面からイオン選択膜が剝離することを防止することにより信頼度を向上し、優れた耐久性を有するイオン選択性

電極を提供することにある。

(発明の概要)

本発明のイオン選択性電極は、被検液の電位を検出する金属板から成る電極板；該電極板の被検液と接する部分を被覆し、少なくともイオン選択性物質を含有する高分子膜から成るイオン選択膜；及び該電極板に接続され、該電極板で検出された電気信号を伝達するリード線から成るイオン選択性電極において、

該電極板のイオン選択膜に被覆される面が粗面であることを特徴とするものである。

以下において、本発明を更に詳しく説明する。

本発明において使用される電極板のイオン選択膜に被覆される面は、規則的であると不規則的であるとを問わず起伏があつて平坦でない粗面又は凹凸面であることを要する。このような電極板を使用することにより、電極板とイオン選択膜との密着性が大きく改善され耐久性が向上するものである。

本発明に係る電極板の形状を第2図に例示した。

第2図(a)は電極板表面に規則的で落差の大きい凹凸面を設けたものであり、第2図(b)は同じく不規則で落差が小さい粗面を設けたものであり、更に、第2図(c)は電極板表面に該電極を構成する金属と同種の金属からなる膜状物25を取り付けたものである。

上記した粗面又は凹凸面を形成する方法としては、例えば、第2図(a)の場合には、電極板を機械加工等により、第2図(b)の場合には、粗いサンドペーパー又はヤスリ等を用いて研削することにより、又、第2図(c)の場合には、溶接等により形成する方法等が挙げられる。これらの中でもその形成が容易であることから、第2図(b)のような粗面であることが好ましい。この場合には、電極板の製造過程において、表面付着物を脱脂する工程とほぼ相前後して、表面あらさ100S(最大高さ区分地)以上の凹凸を設けることが好ましい。

本発明におけるイオン選択性電極は、第1図に示したような電極筒体を有する構成をとることは必ずしも必要ではなく、電極板に接続されるリ-

ド線が絶縁物で被覆された構成であつても何ら差し支えない。

本発明において使用される電極板、イオン選択膜及びリード線等の材料は、通常のイオン選択性電極に使用されているものであればいかなるものでもよい。又、イオン選択性物質も、通常、イオン選択性電極に使用されている物質であれば特に制限はない。

〔発明の効果〕

本発明のイオン選択性電極は、使用中又は保管中に外部から機械的衝撃を受けた場合にもイオン選択膜が剝離することがなく、且つ、長期間使用しても殆んど剝離せず、優れた耐久性を有するものである。従つて、従来必要であつたイオン選択膜を接離し直すという操作を要せず、取り扱いが容易であるという利点を有する。

又、本発明のイオン選択性電極は、イオンメーターや臨床検査用自動化学分析機器へ装着するに際しても、従来のイオン選択性電極に要求されていた高度且つ熟練した操作を必要とせず、取り扱い

いが容易なものである。

更に、本発明のイオン選択性電極は、長期間使用しても安定した応答電位を示すものであり、コストの低減及び省資源等の経済的利点と相俟つて、極めて有用なものである。

以下において実施例を掲げ、本発明を更に詳しく説明する。

〔発明の実施例〕

外径3mm、厚さ2mmを有する銅製円板(第3図における32)を電極板とし、これにリード線(第3図における34)を接続した。その断面図を第3図に示す。上記構成の電極板を用いて、その外表面を#220のサンドペーパーで粗面加工した後、電極筒体内に挿入して固定した。次いで、カリウムイオン選択物質であるバリノマイシンを分散したポリ塩化ビニルから成るイオン選択膜を電極板外表面に形成してイオン選択性電極Aを10本作製した。

同時に、比較例として、電極板として使用する銅製円板の外表面に加工処理を施さず、単にアセ

トン溶液で脱脂洗浄しただけのものを使用して、上記と同一の操作にてイオン選択性電極Bを10本作製した。

上記操作により得られたそれぞれのイオン選択性電極A及びBを10本ずつ使用して、電極の耐久性試験を行なつた。試験方法は、第4図に模式的に示した装置を使用し、イオンメーターへイオン選択性電極を装着し、被検液のイオン濃度測定を連続的に行なつて電位の安定性を調べた。即ち、第4図において、イオンメーター41に設けられているフローセル42にイオン選択性電極43を挿入固定した。次いで、被検液44を1ml/minの流速で30秒間フローセル42内へ流した後、10秒間停止する操作を1サイクルとし、この操作を液体ポンプ45を用いて連続的に行なつた。イオン選択性電極43と比較電極46との間の電位差をイオンメーター41で測定し、その測定電位が不安定となつた時点で不良と判定した。その結果を表に示す。尚、表中の数字は、使用電極10本中、不良と判定された電極の累積値である。

表

作 業 定 数 サ イ ク ル 数 〔回〕	イ オ ン 選 択 性 電 極 A	B	0~99	100~199	200~299	300~399	400~499	500~1000
			0	0	0	0	0	1
			1	1	3	7	9	10

表から明らかなように、本発明に係るイオン選択性電極Aは、1000回測定操作を繰り返した後にも不安定な測定電位を示したものは1本のみであつたが、イオン選択性電極Bは1000回操作後にはすべて不安定な測定電位を示した。又、不安定な測定電位を示した電極について、銅製円板とイオン選択膜の接着部を詳細に観察したところ、全ての電極について、銅製円板とイオン選択膜が剥離していることが認められた。

以上の結果から明らかなように、本発明のイオン選択性電極は、電極板として使用する金属板とイオン選択膜の接着性が著しく向上したものであり、長期間亘つて安定な測定が可能で耐久性が優れたものであることが確認された。

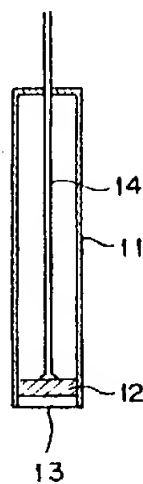
4. 図面の簡単な説明

第1図は従来のイオン選択性電極の断面図、第2図(a)~(c)は本発明に係るイオン選択性電極の電極板の形状の具体例を示す断面図、第3図は実施例において使用した電極板の模式図、並びに第4図は実施例において耐久性試験に使用した装置の

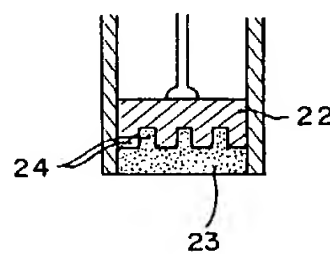
模式図である。

1 1…電極筒体、12, 22, 22', 22'', 32…電極板、13, 23, 23', 23''…イオン選択膜、14, 34…リード線、24, 24'…粗面又は凹凸面、25…融状物、41…イオンメーター、42…フローセル、43…イオン選択性電極、44…被検液、45…液体ポンプ、46…比較電極。

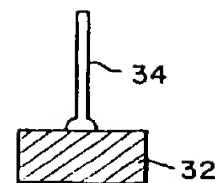
第1図



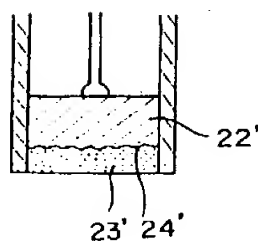
第2図(a)



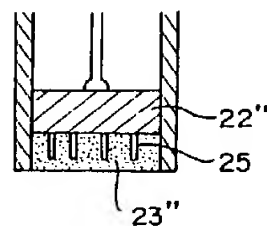
第3図



第2図(b)



第2図(c)



第4図

